

DOCKET NO.: 260275US0XPCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Paul KNOCHER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/04054

INTERNATIONAL FILING DATE: April 17, 2003

FOR: FERROCENYL LIGANDS AND METHOD FOR THE PRODUCTION OF SUCH LIGANDS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

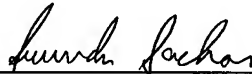
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 19 490.4	30 April 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/04054. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 13 JUN 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 19 490.4

Anmeldetag:

30. April 2002

Anmelder/Inhaber:

Degussa AG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung:

Ferrocenylliganden und ein Verfahren zur
Herstellung solcher Liganden

IPC:

C 07 F und C 07 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Ebert

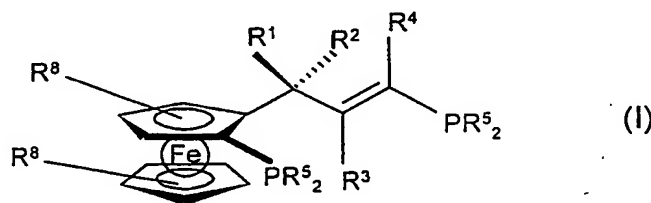
Ferrocenylliganden und ein Verfahren zur Herstellung solcher Liganden

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ausgewählte enantiomerangereicherte bidentate Organophosphor-Ferrocenylliganden, die insbesondere für die enantioselective Hydrierung geeignet sind, sowie ein Verfahren zur Herstellung solcher Liganden.

Trisubstituierte bidentate Organophosphorverbindungen haben eine große Bedeutung als Liganden in der homogenen Katalyse erlangt. Insbesondere der Einsatz von Bisphosphinkatalysatoren in der asymmetrischen Hydrierung ist seit längerem bekannt (Burk et al., Tetrahedron 1994, 4399), wobei z. B. WO96/32400 und WO95/21151 der Einsatz von nicht C_2 -symmetrischen Ferrocenyl-Liganden beschrieben ist.

Katalysatoren, die die bis dato bekannten, nicht symmetrischen Ferrocenylliganden enthielten sind allerdings nur bedingt für gezielte enantioselective Synthesen verwendbar. In DE 199 52 348 wird demgegenüber eine neue Klasse von enantiomerangereicherten Ferrocenylliganden mit der allgemeinen Formel

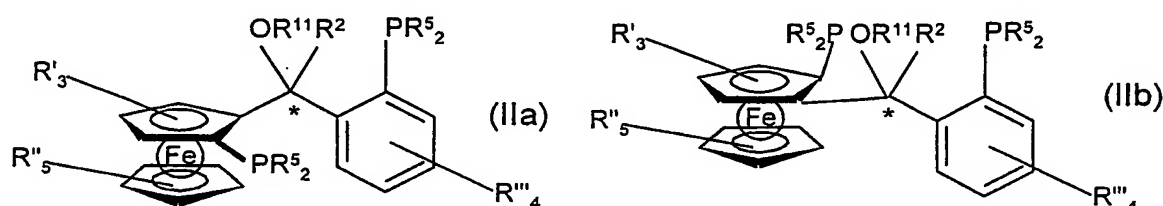


zur Verfügung gestellt, die sich insbesondere in der asymmetrischen homogenen katalytischen Hydrierung als gute enantioselectiv arbeitende Katalysatorliganden herausgestellt haben. Im Hinblick auf einen großtechnischen Einsatz ist allerdings die Suche nach Katalysatorliganden, die für eine asymmetrische Hydrierung besonders geeignet sind, weiterhin von großem Interesse. Ebenso ist die

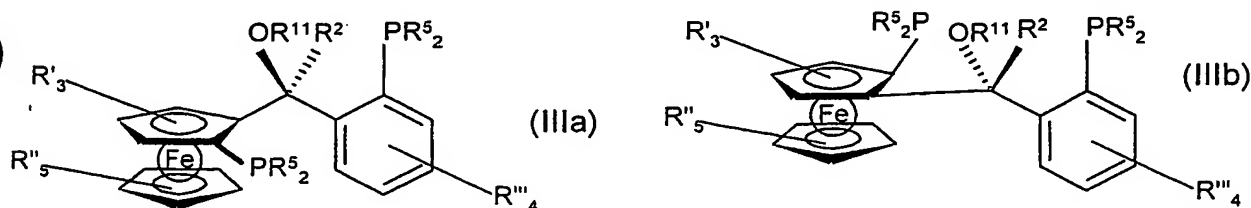
Entwicklung weiterer enantioselektiver Herstellungsverfahren mit guten Ausbeuten für solche Liganden von großer Bedeutung, um die Verfügbarkeit der Katalysatoren für eine großtechnische Prozessführung sicherzustellen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun Ferrocenylliganden bereitzustellen, die in der homogen-katalytischen asymmetrischen Hydrierung von ungesättigten Bindungen eine sehr hohe Enantioselektivität aufweisen und die in ausreichender Menge und mit guter Enantioselektivität herstellbar sind.

Die Aufgabe wird durch Ferrocenylliganden der allgemeinen Formel (II), die als S_{fc} -Diastereomer (IIa) oder R_{fc} -Diastereomer (IIb) vorliegen können,



gelöst, die aus der in DE 199 52 348 beschriebenen Verbindungsklasse ausgewählt sind, wobei das S_{fc} -S-Enantiomer Formel (IIIa) im Gemisch (IIa) oder das R_{fc} -R-Enantiomer Formel (IIIb) im Gemisch (IIb)



angereichert ist und

R' und R'' für Reste stehen, die unabhängig voneinander aus der Gruppe H oder CH_3 ausgewählt sein können oder die für einen Linker stehen können, der den Liganden mit einem polymeren Träger verbindet und die Reste R''' für Reste stehen, die unabhängig voneinander aus der Gruppe H oder (C_1-C_4) -Alkyl ausgewählt sein können und worin die Reste

R^5 unabhängig voneinander für einen C_6 -Aryl-, C_5 - C_6 -Cycloalkyl-, Adamantyl- oder C_1 - C_4 -Alkylrest stehen, die ein oder mehrere (C_1 - C_4)-Alkylsubstituenten tragen können und

R^2 für ein Wasserstoff oder einen (C_1 - C_4)-Alkylrest steht und

R^{11} für einen (C_1 - C_4)-Alkylrest steht.

Bevorzugter Alkylrest R^2 und R^{11} ist ein Methylrest. Insbesondere bevorzugt sind Ferrocenylliganden der Formel (II), bei denen R' , R'' , R''' und R^2 für Wasserstoffreste stehen und der Rest R^{11} für einen Methylrest steht. Die Reste R^5 stehen bevorzugt für Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Adamantyl-, Isopropyl-, tert.-Butylreste und besonders bevorzugt für Phenyl-, Toluyl- oder Xylylreste.

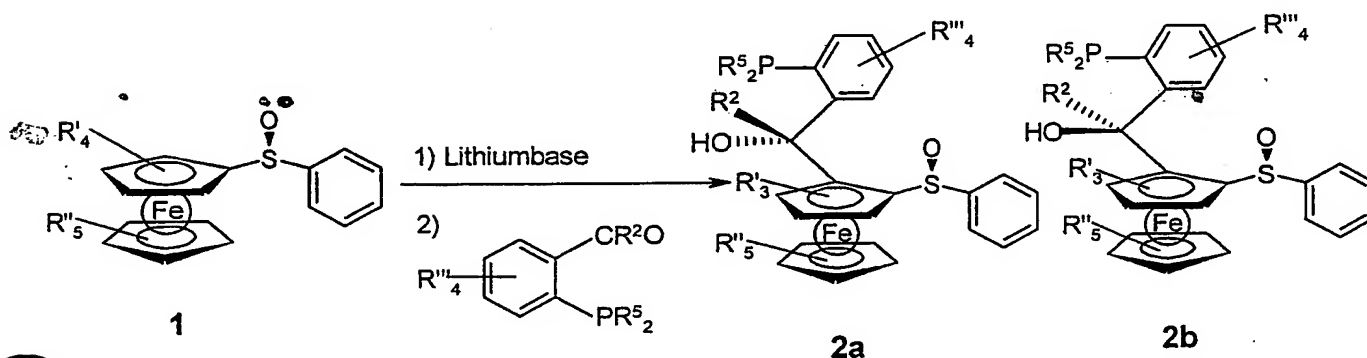
Die beanspruchten Liganden können weiterhin über einen geeigneten Linker R' oder R'' an ein Polymer fixiert sein. Typische Linker sind z. B. Reste der Form $B-X-Z$, wobei X ein Spacer, wie z. B. 1,4'-Biphenyl, 1,2-Ethylen oder 1,3-Propylen ist und B für einen CR^9 , NR^9 , O , S , SiR^9_2 -Rest, mit R^9 gleich H oder (C_1 - C_{18})-Alkyl, steht und Z für eine funktionelle Gruppe, wie z. B. $O-$, $NH-$, $COO-$, $CONH-$; $CH_2=CH-$, $NHCONH-$, $OCONH-$ oder $NHCOO-$ steht.

Weiterhin sind Ferrocenylliganden der Formel (II) bevorzugt, bei denen das angereicherte S_{fc}, S -Enantiomer oder R_{fc}, R -Enantiomer einen Anteil von 60%, bevorzugt 75%, besonders bevorzugt 90%, übersteigt. Ideal ist die Verwendung von Stereoisomeren mit einer Reinheit über 99%.

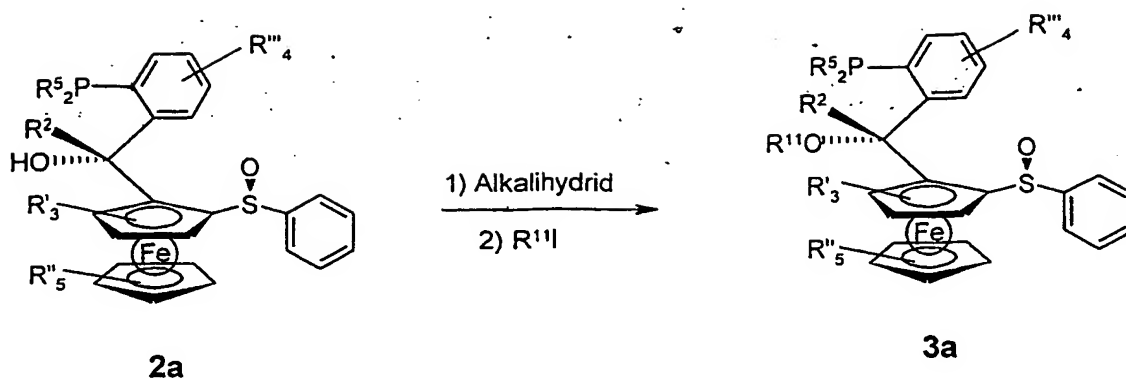
Es kann überraschend gezeigt werden, dass Katalysatorkomplexe, die Ferrocenylliganden-Stereomere der Formel (III) im Überschuss enthalten eine höhere Enantioselektivität bei der asymmetrischen Hydrierung ungesättigter Verbindungen aufweisen als die in DE 199 52 348 explizit beschriebenen, die vor allem in der S_{fc}, R -Enantiomer angereicherten Form vorliegen. Mit dem dort beschriebenen Herstellungsverfahren werden Ferrocenylliganden erhalten, bei denen gerade das S_{fc}, R -Enantiomer bzw. das R_{fc}, S -Enantiomer im Überschuss vorliegt.

Die beanspruchten Ferrocenylliganden, bei denen das S_{fc}, S -Enantiomer bzw. das R_{fc}, R -Enantiomer angereichert ist, können anhand der im folgenden gegebenen allgemeinen Synthesebeschreibung hergestellt werden. Hierbei ist es besonders vorteilhaft, dass ohne weiteren Anreicherungs-schritt bereits das S_{fc}, S -Enantiomer oder das R_{fc}, R -Enantiomer im Überschuss gebildet wird.

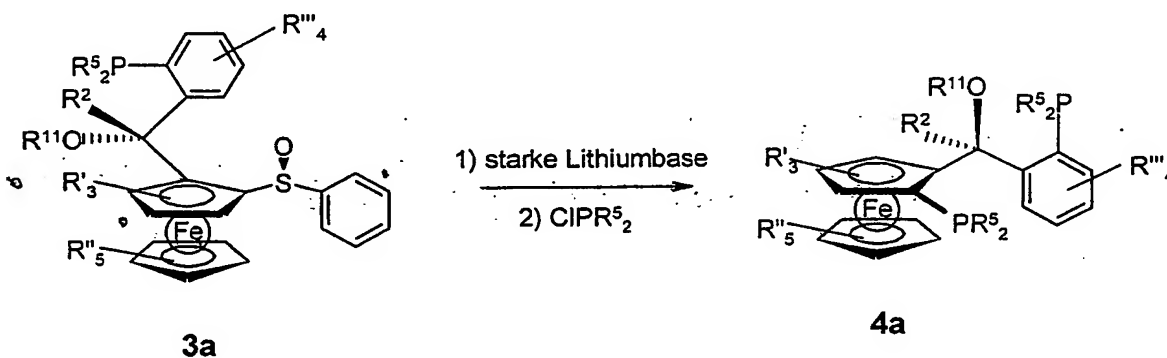
Ein solches Verfahren wird im folgenden exemplarisch am Beispiel der Synthese der S_{fc}, S -Enantiomere beschrieben. Im ersten Herstellungsschritt wird ein Ferrocen nach einer Methode von Kagan et al. (*J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2502) zum chiralen Ferrocenyl-sulfoxid **1** umgesetzt. Zur Einführung der aromatischen Gruppe und der ersten phosphorhaltigen Gruppe wird in Gegenwart einer Lithiumbase der Ferrocenylring lithiiert und transmetalliert. In Gegenwart eines Metallkatalysators der 8. Nebengruppe, insbesondere eines Rhodiumkatalysators findet die Kupplung zu der entsprechenden Verbindung **2** statt, wobei das Stereoisomer **2a** im Überschuss entsteht.



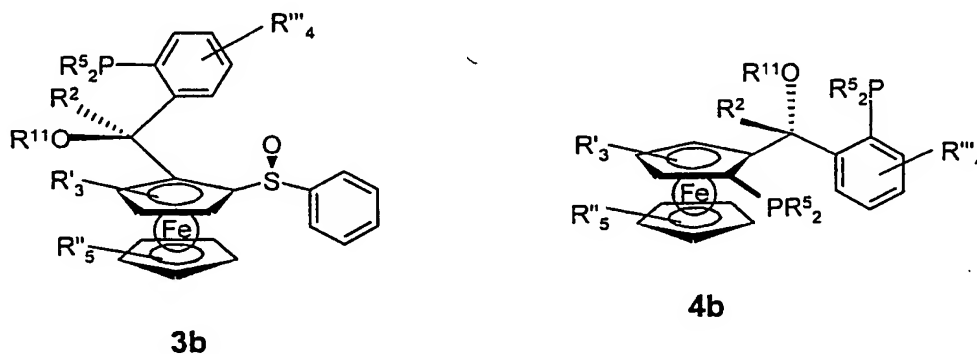
Die erhaltene Enantiomerenmischung kann direkt oder in einer alternativen Ausführungsform erst getrennt und anschließend weiterverarbeitet werden. Im folgenden werden die Reaktionsschemen anhand der Umsetzung des Enantiomers **2a** wiedergegeben. Die Verbindung **2a** wird anschließend nach Zugabe eines Alkali-hydrids, wie z. B. KH , mit dem entsprechenden Iodid zur Verbindung **3a** umgesetzt.



Die Sulfoxidgruppe lässt sich in Gegenwart einer starken Lithiumbase durch die zweite phosphorhaltige Gruppe substituieren. Man gelangt so zu dem erfindungsgemäßen Liganden, wobei das S_{fc}, S -Enantiomer **4a** im Überschuss vorliegt.



Die Verbindung **2b** wird zu den entsprechenden Verbindungen **3b** und **4b** umgesetzt. Durch Trennung der Diastereomere **2a** und **2b** und/oder der Diastereomere **3a** und **3b** kann die Enantiomerenreinheit der Synthese weiter gesteigert werden.

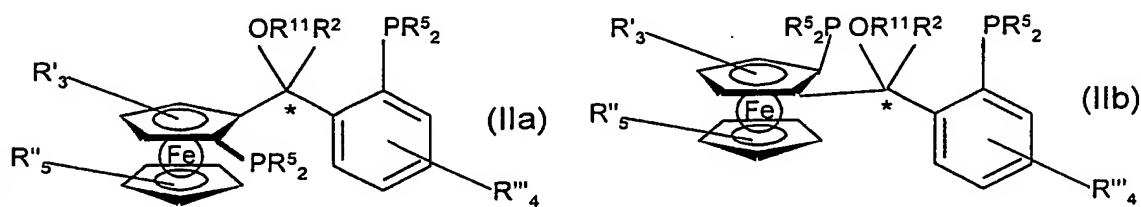


Mit dem beschriebenen Verfahren werden direkt Diastereomergemische erhalten, die sich durch einen hohen Anteil an S_{fc} , S -Enantiomeren auszeichnen, wobei die erhaltenen Gemische direkt als Liganden für Katalysatoren eingesetzt werden können. Durch weitere Aufreinigung, z. B. mit chromatographischen Verfahren, kann ein noch höherer Überschuss des S_{fc} , S -Enantiomers erreicht werden.

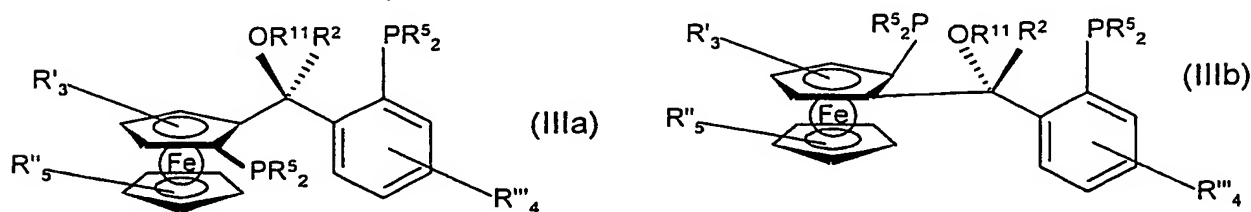
Entsprechend führt die Verwendung des R -Enantiomereduktes zu den enantiomeren R_{fc} , R -Produkten im Überschuss.

Das beschriebene Verfahren kann nicht nur zur enantioselektiven Synthese der besonders für die asymmetrische Hydrierung geeigneten Liganden genutzt werden, sondern ist darüber hinaus zur Synthese von Ferrocenylliganden der allgemeinen Formel (II) geeignet, wobei das S_{fc} , S -Enantiomer bzw. das R_{fc} , R -Enantiomer der Formel (III) im Überschuss vorliegt.

Somit betrifft, die vorliegende Erfindung weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von S_{fc} - oder R_{fc} -Ferrocenylliganden der Formel (II),



wobei das S_{fc} , S -Enantiomer Formel (IIIa) im Gemisch (IIa) oder das R_{fc} , R -Enantiomer Formel (IIIb) im Gemisch (IIb)



angereichert ist und worin

R' und R'' unabhängig voneinander für einen Substituenten stehen kann, der aus der Gruppe H und (C₁-C₄)-Alkyl ausgewählt ist oder für einen Linker steht, der den Liganden mit einem Polymer verbindet und die Reste

R''' unabhängig voneinander aus der Gruppe H, (C₁-C₁₈)-Alkyl, (C₁-C₁₈)-Alkoxy, (C₁-C₁₈)-Acyloxy, (C₆-C₁₄)-Aryl, (C₃-C₁₈)-Heteroaryl, (C₂-C₁₇)-Heteroalkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl, (C₂-C₁₀)-Alkenyl ausgewählt sein, wobei auch zwei benachbarte Reste zu einem Ringsystem miteinander verknüpft sein können und die Reste

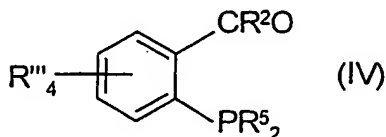
R⁵ unabhängig voneinander (C₁-C₁₈)-Alkyl, (C₆-C₁₈)-Aryl, (C₆-C₁₈)-Aryl-(C₁-C₈)-Alkyl, (C₃-C₁₈)-Heteroaryl, (C₃-C₁₈)-Heteroaryl-(C₁-C₈)-Alkyl, (C₂-C₁₇)-Heteroalkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl-(C₁-C₈)-Alkyl, (C₂-C₁₀)-Alkenyl sein können, die ein oder mehrere (C₁-C₄)-Alkylsubstituenten tragen können und der Rest

R² ein H oder ein (C₁-C₈)-Alkylrest, (C₆-C₁₈)-Aryl, (C₆-C₁₈)-Aryl-(C₁-C₈)-Alkylrest sein kann und worin der Rest

R¹¹ ein (C₁-C₁₈)-Alkyl, (C₆-C₁₈)-Aryl, (C₆-C₁₈)-Aryl-(C₁-C₈)-Alkylrest sein kann.

umfassend folgende Verfahrensschritte:

- a) Kupplung von chiralem Ferrocenyl-sulfoxid mit einem aromatischen Aldehyd der Formel (IV),



wobei das chirale Ferrocenyl-sulfoxid in Gegenwart einer Lithiumbase lithiiert wird und anschließend die Kupplung des aromatischen Aldehyds durch Transmetallierung in Gegenwart eines Metallkatalysators der 8. Nebengruppe durchgeführt wird,

- b) Kopplung der freien OH-Gruppe am chiralen Zentrum des Reaktionsproduktes aus Schritt a) mit einem organischen Rest R¹¹ durch

Zugabe eines Halogenids $R^{11}Hal$, bevorzugt des Iodids $R^{11}I$, in Gegenwart eines Alkalihydrids,

- c) Substitution der Sulfoxidgruppe des Reaktionsproduktes aus Schritt b) in Gegenwart einer starken Lithiumbase durch ein Phosphohalogenid der Formel $HalPR^5_2$, bevorzugt durch ein Phosphochlorid $ClPR^5_2$.

Bevorzugte eignet sich das beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Liganden, die als Reste R' , R'' , R''' unabhängig voneinander H und/oder CH_3 tragen. Die Reste R^5 stehen bevorzugt unabhängig voneinander für C_6 -Aryl-, (C_5-C_6) -Cycloalkyl-, Adamantyl- oder (C_1-C_4) -Alkylreste. R^2 steht bevorzugt für ein H oder eine (C_1-C_4) -Alkylgruppe und R^{11} für eine (C_1-C_4) -Alkylgruppe.

Die beanspruchten Liganden können einfach mit Metallen zu den entsprechenden Komplexverbindungen umgesetzt werden. Typischerweise finden die beanspruchten Liganden in komplexierter Form Verwendung in der asymmetrischen Hydrierung von ungesättigten Verbindungen, wobei sie mit Metallen Komplexverbindungen bilden, die als Katalysatoren eingesetzt werden können. Die Katalysatoren können entweder direkt in einer Ein-Topf-Reaktion durch einfaches zusammengeben von erfindungsgemäßem Ligand und Metall, Metallsalz oder Metallvorkomplex intermediär gebildet werden oder auch vorab hergestellt und isoliert und dem Reaktionsansatz als fertige Komplexverbindung zugegeben werden. Als Koordinationszentrum kommen insbesondere die Metalle der 7. und 8. Nebengruppe, bevorzugt Co, Ni, Ru, Pd, Ir, Pt, besonders bevorzugt Rh in Frage, wobei Komplexverbindungen gebildet werden, die zumindest einen erfindungsgemäßen Liganden enthalten. Daneben können weitere Liganden im Komplex vorhanden sein, die z. B. aus dem Vorkomplex, dem Lösemittel oder einem sonstigen Reaktionszusatz stammen können.

Beispiele für Metallsalze, die zur Herstellung der Komplexverbindungen geeignet sind, sind Metallchloride, -bromide, -iodide, -cyanide, -nitrate, -acetate, -acetylacetonate, -hexafluoracetylacetonate, tetrafluoroborate, -perfluoracetate oder -triflate, insbesondere des Palladium, Platins, Rhodium, Ruthenium, Iridium, Kobalts oder/und Nickels.

Beispiele für geeignete Vorkomplexe sind:

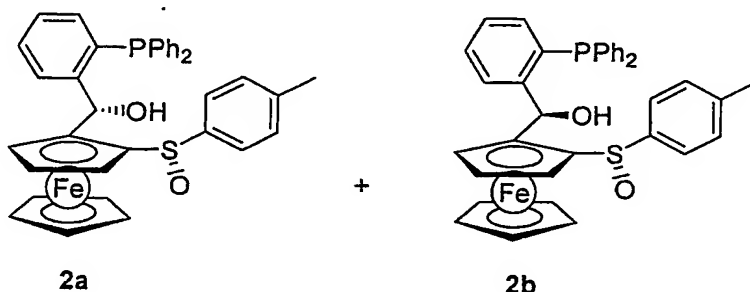
Cyclooctadienpalladiumchlorid, Cyclooctadienpalladiumiodid,
 1,5-Hexadienpalladiumchlorid, 1,5-Hexadienpalladiumiodid,
 5 Bis(dibenzylidenaceton)palladium, Bis(acetonitril)palladium(II)chlorid, ,
 Bis(acetonitril)palladium(II)bromid, Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid,
 Bis(benzonitril)palladium(II)bromid, Bis(benzonitril)palladium(II)iodid,
 Bis(allyl)palladium, Bis(methallyl)palladium, Allylpalladiumchlorid-Dimer,
 Methallylpalladiumchlorid-Dimer, Tetramethylethylendiaminpalladiumdichlorid,
 10 Tetramethylethylendiaminpalladiumdibromid,
 Tetramethylethylendiaminpalladiumdiiodid,
 Tetramethylethylendiaminpalladiumdimethyl,
 Cyclooctadienplatinchlorid, Cyclooctadienplatiniodid, 1,5-Hexadienplatinchlorid,
 1,5-Hexadienplatiniodid, Bis(cyclooctadien)platin, Kalium(ethylen-trichloroplatinat),
 15 Cyclooctadienrhodium(I)chlorid-Dimer, Norbornadienrhodium(I)chlorid-Dimer,
 1,5-Hexadienrhodium(I)chlorid-Dimer, Tris(triphenylphosphan)rhodium(I)chlorid,
 Hydridocarbonyltris(triphenylphosphan)rhodium(I)chlorid,
 Bis(cyclooctadien)rhodium(I)perchlorat, Bis(cyclooctadien)rhodium(I)tetrafluorborat,
 Bis(cyclooctadien)rhodium(I)triflat, Bis(acetonitrilcyclooctadien)rhodium(I)perchlorat,
 20 Bis(acetonitrilcyclooctadien)rhodium(I)tetrafluorborat,
 Bis(acetonitrilcyclooctadien)rhodium(I)triflat,
 Cyclopentadienrhodium(III)chlorid-Dimer,
 Pentamethylcyclopentadienrhodium(III)chlorid-Dimer,
 (cyclooctadien)Ru(μ^3 -allyl)₂, ((cyclooctadien)Ru)₂(acetat)₄,
 5 ((Cyclooctadien)Ru)₂(trifluoracetat)₄, RuCl₂(Aren)-Dimer,
 Tris(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid, Cyclooctadienruthenium(II)chlorid,
 Cyclooctadieniridium(I)chlorid-Dimer, Bis(cycloocten)iridium(I)chlorid-Dimer,
 Bis(cyclooctadien)nickel, (Cyclododecatrien)nickel, Tris(norbornen)nickel,
 Nickeltetracarbonyl, Nickel(II)acetylacetonat.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der beanspruchten Ferrocenylliganden und der Katalysatoren, die solche Liganden

enthalten zur asymmetrischen Hydrierung von ungesättigten organischen Verbindungen. Dabei zeigen solche Katalysatoren eine höhere Enantioselektivität. Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Komplexe bei der asymmetrischen Hydrierung von C=C-, C=O- oder C=N-Bindungen, in denen sie hohe Aktivitäten und Selektivitäten aufweisen sowie in der asymmetrischen Hydroformylierung.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: Darstellung von einzelnen Verbindungen der Formel (2a) und (2b)



In einem 100 ml Rundkolben mit Argoneinlass wurde (S)-Ferrocenyl-*p*-tolylsulfoxid (1) (1.78 g, 5.49 mmol) in THF (40 ml) gelöst und die Lösung auf -78 °C gekühlt. Im Anschluss wurde langsam Lithiumdiisopropylamin-Lösung (3.30 ml, 6.59 mmol; 2.0 M in THF) zugegeben. Nach 60 minütigem Rühren bei -78 °C wurde tropfenweise 2-(Diphenylphosphino)-benzaldehyd (2.08 g, 7.14 mmol) gelöst in THF (5 ml) zugegeben und die Reaktionslösung 1 h lang bei -78 °C gerührt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde mit ges. NH₄Cl-Lösung (20 ml) gequench, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (2 mal 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit NaCl-Lösung (20 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/Diethylether 2:1). Der Alkohol 2a (1.32 g, 2.14 mmol, 39 %) (Schmp.: 159 °C) und der Alkohol 2b (0.99 g, 1.61 mmol, 29 %) wurden als gelbe Feststoffe erhalten. Des weiteren konnte ein Teil des eingesetzten Sulfoxids 1 (429 mg, 1.32 mmol, 24 %) zurückgewonnen werden.

2a:

$[\alpha]_D^{20} = + 465.20$ ($c = 0.87$, CHCl_3).

IR (KBr): 3436 (br, vs), 3053 (m), 2922 (m), 1634 (m), 1435 (m), 1045 (m), 1011 (m), 810 (m), 745 (m), 696 (m), 505 (m).

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 7.92-7.88 (m, 1 H), 7.41-7.37 (m, 3 H), 7.19-6.75 (m, 14 H), 6.20 (d, $J = 0.6$ Hz, 1 H), 5.91 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 4.49 (s, br, 6 H), 3.82-3.80 (m, 1 H), 3.12-3.11 (m, 1 H), 2.27 (s, 3 H).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz): 146.57 (d, $J = 23.3$ Hz), 140.54 (d, $J = 11.7$ Hz), 137.10 (d, $J = 11.7$ Hz), 136.11 (d, $J = 11.6$ Hz), 134.91-132.84 (m), 129.79, 128.93-126.80 (m), 124.08, 94.37, 88.75, 74.75 (d, $J = 2.9$ Hz), 70.40, 70.16, 66.76, 65.16 (d, $J = 30.4$ Hz), 21.35.

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 81 MHz): -17.26.

MS (EI): 614 (M^+ , 9), 598 (46), 597 (42), 533 (33), 475 (11), 459 (19), 398 (19), 353 (43), 337 (100), 308 (33), 290 (29), 261 (51), 183 (53), 124 (51), 91 (56), 77 (14).

$\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{FeO}_2\text{PS}$ (614.53): HR-MS: Ber.: 614.1132.

Gef.: 614.1137.

2b:

IR (KBr): 3436 (br, vs), 3053 (m), 2923 (m), 1636 (m), 1435 (s), 1026 (s), 1011 (s), 810 (m), 745 (s), 697 (s), 503 (s).

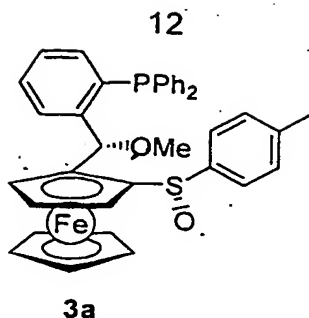
^{31}P -NMR (CDCl_3 , 81 MHz): -14.77.

MS (EI): 614 (M^+ , 11), 598 (75), 597 (46), 533 (70), 475 (15), 459 (53), 398 (33), 353 (46), 337 (100), 306 (19), 259 (23), 183 (32), 124 (56), 91 (64), 77 (19).

$\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{FeO}_2\text{PS}$ (614.53): HR-MS: Ber.: 614.1132.

Gef.: 614..

Beispiel 2: Darstellung einer Verbindung der Formel (3a)



In einem 50 ml-Rundkolben mit Argoneinlass wurde KH (41 mg, 1.02 mmol) in THF (1 ml) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde langsam der Alkohol 2a aus Bsp.1 (482 mg, 0.78 mmol) in THF (9 ml) gelöst bei 0 °C zugetropft und das Reaktionsgemisch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde erneut auf 0 °C gekühlt und tropfenweise Mel (122 mg, 0.86 mmol) zugegeben. Nach 10 minütigem Rühren bei 0 °C und 30 minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde mit ges. NH₄Cl-Lösung (20 ml) gequencht, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (2 mal 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit NaCl-Lösung (20 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/Et₂O 1:1, dann Et₂O). Der Methylether 3a (355 mg, 0.56 mmol, 72 %) wurde als gelber Feststoff (Schmp.: 98 - 100 °C) erhalten.

$[\alpha]_D^{20} = -28.20$ ($c = 0.61$, CHCl₃).

IR (KBr): 3053 (m), 2925 (m), 1631 (m), 1435 (m), 1087 (s), 1042 (s), 817 (m), 746 (s), 697 (s), 545 (m), 500 (s).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 7.53-7.50 (m, 2 H), 7.46-7.42 (m, 1 H), 7.27-7.09 (m, 14 H), 7.00-6.95 (m, 1 H), 6.17 (d, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 4.14 (s, 5 H), 3.99-3.97 (m, 1 H), 3.85-3.84 (m, 2 H), 3.17 (s, 3 H), 2.30 (s, 3 H).

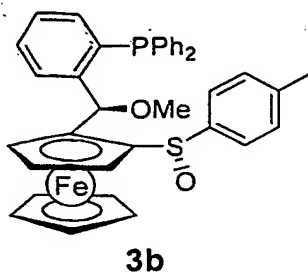
³¹P-NMR (CDCl₃, 81 MHz): -17.45.

MS (EI): 628 (M⁺, 16), 612 (11), 563 (31), 531 (22), 489 (8), 459 (11), 353 (45), 337 (100), 261 (4), 183 (24), 121 (11), 91 (13).

C₃₇H₃₃FeO₂PS (628.55): HR-MS: Ber.: 628.1288.

Gef.: 628.1306.

Beispiel 3: Darstellung einer Verbindung der Formel (3b)



In einem 50 ml-Rundkolben mit Argoneinlass wurde KH (37 mg, 0.92 mmol) in THF (1 ml) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde langsam der Alkohol **2b** aus Bsp.1 (433 mg, 0.70 mmol) in THF (9 ml) gelöst bei 0 °C zugetropft und das Reaktionsgemisch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde erneut auf 0 °C gekühlt und tropfenweise Mel (111 mg, 0.78 mmol) zugegeben. Nach 10 minütigem Rühren bei 0 °C und 10 minütigem Rühren bei RT wurde mit ges. NH₄Cl-Lösung (20 ml) gequenchet, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (2 mal 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit NaCl-Lösung (20 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/Et₂O 1:3). Der Methylether **3b** (385 mg, 0.61 mmol, 88 %) wurde als gelber Feststoff (Schmp.: 110-112 °C) erhalten.

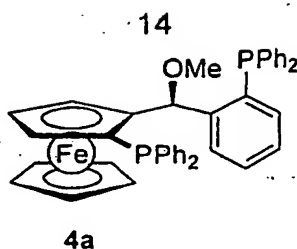
IR (KBr): 3053 (m), 2925 (m), 1636 (m), 1434 (m), 1084 (s), 1044 (s), 813 (m), 746 (s), 697 (s), 498 (s).

¹P-NMR (CDCl₃, 81 MHz): -14.67.

C₃₇H₃₃FeO₂PS (628.55): HR-MS: Ber.: 628.1288.

Gef.: 628..

Beispiel 4: Darstellung einer Verbindung der Formel (4a)



In einem 50 ml-Rundkolben mit Argoneinlass wurde Verbindung **3a** aus Bsp.2 (155 mg, 0.25 mmol) in THF (3 ml) gelöst und die Lösung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Im Anschluss wurde langsam *t*-BuLi (0.31 ml, 0.49 mmol, 1.6 M in Hexan) zugetropft und 10 min. bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Es wurde tropfenweise Chlordiphenylphosphan (0.15 ml, 0.86 mmol) zugegeben, das Kühlbad entfernt und das Reaktionsgemisch 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Quenchen mit ges. NH_4Cl -Lösung (20 ml) wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 mal 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit NaCl -Lösung (20 ml) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/ Et_2O 30:1). Das Diphosphan **4a** (127 mg, 0.19 mmol, 76 %) wurde als gelber Feststoff (Schmp.: $201\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.)) erhalten.

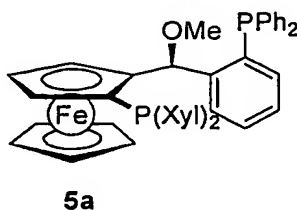
IR (KBr): 3068 (m), 3054 (m), 2924 (w), 1628 (w), 1478 (m), 1434 (s), 1087 (s), 818 (w), 742 (vs), 698 (vs), 498 (s), 488 (s).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 81 MHz): -17.27 (d, $J = 17.2\text{ Hz}$), -18.39 (d, $J = 17.2\text{ Hz}$).

$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{FeOP}_2$ (674.54): HR-MS: Ber.: 674.1591.

Gef.: 674..

Beispiel 5: Darstellung einer Verbindung (**5a**)



In einem 50 ml-Rundkolben mit Argoneinlass wurde Verbindung **3a** aus Bsp.2 (180

mg, 0.29 mmol) in THF (3 ml) gelöst und die Lösung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Im Anschluss wurde langsam *t*-BuLi (0.36 ml, 0.57 mmol, 1.6 M in Hexan) zugetropft und 10 min. bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Es wurde tropfenweise Chlorbis(3,5-dimethylphenyl)phosphan (277 mg, 1.00 mmol) zugegeben, das Kühlbad entfernt und das Reaktionsgemisch 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Quenchen mit ges. NH_4Cl -Lösung (20 ml) wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 mal 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit NaCl -Lösung (20 ml) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/ Et_2O 20:1). Das Diphosphan **5a** (142 mg, 0.19 mmol, 68 %) wurde als gelber Feststoff (Schmp.: $182\text{ }^{\circ}\text{C}$) erhalten.

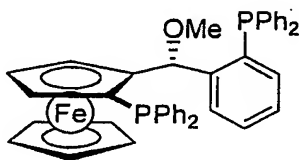
IR (KBr): 3052 (m), 2922 (m), 2818 (w), 1629 (w), 1434 (m), 1092 (m), 847 (w), 816 (w), 745 (m), 695 (s), 507 (m).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 81 MHz): -18.49 (d, $J = 23.7$ Hz), -19.05 (d, $J = 23.7$ Hz).

$\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{FeOP}_2$ (730.65): HR-MS: Ber.: 730.2217.

Gef.: 730..

Beispiel 6: Darstellung einer Verbindung (**4b**)



4b

In einem 50 ml-Rundkolben mit Argoneinlass wurde Verbindung **3b** aus Bsp.3 (298 mg, 0.47 mmol) in THF (6 ml) gelöst und die Lösung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Im Anschluss wurde langsam *t*-BuLi (0.59 ml, 0.95 mmol, 1.6 M in Hexan) zugetropft und 10 min. bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Es wurde tropfenweise Chlordiphenylphosphan (0.30 mL, 1.66 mmol) zugegeben, das Kühlbad entfernt und das Reaktionsgemisch 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Quenchen mit ges. NH_4Cl -Lösung (20 ml) wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether

(2 mal 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit NaCl-Lösung (20 ml) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Pentan/ Et_2O 20:1). Das Diphosphan **4b** (216 mg, 0.32 mmol, 68 %) wurde als gelber Feststoff erhalten.

IR (KBr): 3068 (m), 3052 (m), 2925 (w), 2816 (w), 1630 (w), 1479 (m), 1434 (s), 1082 (s), 820 (m), 743 (vs), 696 (vs), 501 (s), 486 (s), 456 (m).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 81 MHz): -14.69 (d, $J = 16.8$ Hz), -20.26 (d, $J = 16.8$ Hz).

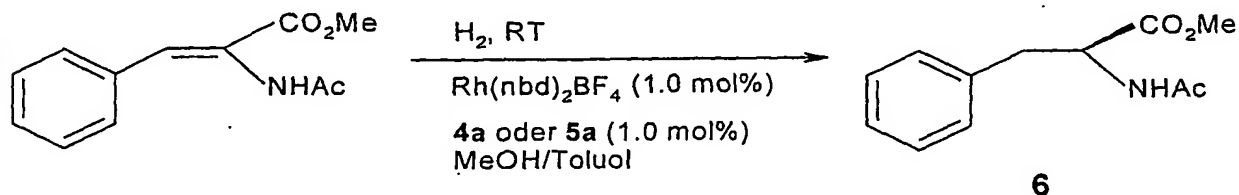
$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{FeOP}_2$ (674.54): HR-MS: Ber.: 674.1591.

Gef.: 674..

Im folgenden werden einzelne Ausführungsbeispiele für die asymmetrische Hydrierung ungesättigter organischer Verbindungen beschrieben, wobei Liganden benutzt werden, die gemäß den Ausführungsbeispielen 1 bis 6 hergestellt wurden.

Beispiel 7: Arbeitsvorschrift zur enantioselektiven Hydrierung von Methyl-(Z)-3-phenyl-2-methylcarboxamido-2-propenoat

Darstellung von (S)-Methyl-2-methylcarboxamido-3-phenylpropanoat (**6**)



In einem 50 ml -Schlenkgefäß wurden unter Argon $\text{Rh}(\text{nbd})_2\text{BF}_4$ (3.4 mg, 1 mol-%) und der Diphosphanligand (1 mol-%) in Toluol/MeOH (6 ml, 5:1) gelöst. Nachdem der Rhodiumkomplex vollständig in Lösung gegangen war, wurde Methyl-(Z)-3-phenyl-2-methylcarboxamido-2-propenoat (200 mg, 0.91 mmol) gelöst in MeOH (4 ml) zugegeben. Anschließend wurde das Schlenkgefäß über einen Dreiwegehahn mit einem Wasserstoffballon und einer Ölpumpe verbunden und die

Inertgasatmosphäre durch Wasserstoff ersetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für die angegebene Zeit gerührt und das Lösemittel danach im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Der Rückstand wurde durch eine kurze Silicagelsäule filtriert (Eluent: Diethylether) und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Verbindung (S)-6 wurde als weißer Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten.

Die mit den verwendeten Liganden erzielten Enantiomerenüberschüsse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1:

Ligand*	t [h]	p [bar]	Umsatz [%]	ee [%] ^a
4a	1.5	1	100	98.5 (S)
5a	1.5	1	100	98.7 (S)
4b	2.0	1	100	94.2 (S)

a) Absolute Konfiguration in Klammern

Der Enantiomerenüberschuss wurde durch Gaschromatographie (GC) ermittelt [Säule: Chirasil-L-Val (0.12 µm, 25 m x 0.22 mm fused silica WCOT) der Firma Chrompack, Säulenvordruck: 83.5 kPa, Trägergas: Wasserstoff]:

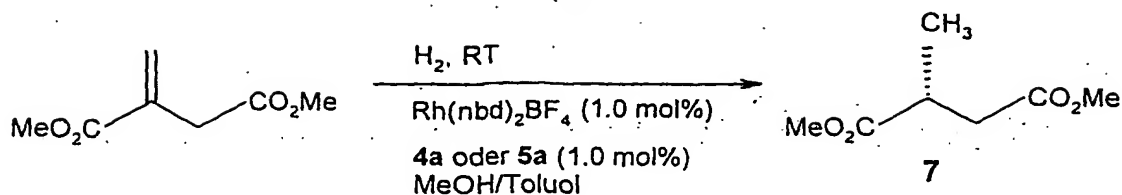
GC (140 °C): tr/min = 11.61 (R), 12.50 (S).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 7.25-7.18 (m, 3 H), 7.04-7.00 (m, 2 H), 5.96 (d, *J* = 7.1 Hz, 1 H), 4.85-4.78 (m, 1 H), 3.65 (s, 3 H), 3.11-2.97 (m, 2 H), 1.90 (s, 3 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): 172.07, 169.52, 135.85, 129.18, 128.51, 127.06, 53.10, 52.21, 37.83, 23.02.

Beispiel 8: Arbeitsvorschrift zur enantioselektiven Hydrierung von Dimethylitaconat

Darstellung von 2-Methyl-succinsäuredimethylester (7)



In einem 50 ml-Schlenkgefäß wurden unter Argon Rh(nbd)₂BF₄ (4.7 mg, 1 mol-%) und der Diphosphanligand (1 mol-%) in Toluol/MeOH (6 ml, 5:1) gelöst. Nachdem der Rhodiumkomplex vollständig in Lösung gegangen war, wurde Dimethylitaconat (200 mg, 1.26 mmol) gelöst in MeOH (4 ml) zugegeben. Anschließend wurde das Schlenkgefäß über einen Dreivegehahn mit einem Wasserstoffballon und einer Ölpumpe verbunden und die Inertgasatmosphäre durch Wasserstoff ersetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für die angegebene Zeit gerührt und das Lösemittel danach am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wurde durch eine kurze Silicagelsäule filtriert (Eluent: Diethylether). Verbindung (R)-7 wurde als farbloses Öl in quantitativer Ausbeute erhalten.

Die mit den verwendeten Liganden erzielten Enantiomerenüberschüsse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2:

Ligand	t [h]	p [bar]	Umsatz [%]	ee [%] ^a
4a	0.5	1	100	98.1 (R)
5a	1.0	1	100	89.8 (R)
4b	2.5	1	100	Gering

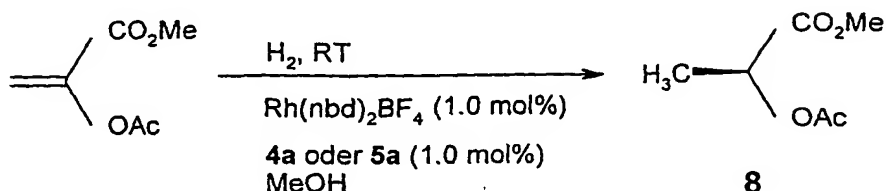
a) Absolute Konfiguration in Klammern

Der Enantiomerenüberschuß wurde durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) ermittelt (HPLC-Anlage der Firma Dionex mit automatischem Probengeber und UV-VIS-Diodenarraydetektor, Säule: OD der Firma Daicel Chemical Industries, Eluent: *n*-Heptan/*i*-PrOH 95:5, flow: 0.6 ml/min, detektierte Wellenlänge: 215 nm):

HPLC (OD, 5 % *i*-PrOH, 0.6 ml/min, 215 nm): tr/min = 10.37 (R), 17.93 (S).

Beispiel 9: Arbeitsvorschrift zur enantioselektiven Hydrierung von 2-Acetoxyacrylsäuremethylester

Darstellung von (S)-Methyl-2-methylcarbonyloxypropanoat (8)



In einem 50 ml-Schlenkgefäß wurden unter Argon $\text{Rh(nbd)}_2\text{BF}_4$ (5.2 mg, 1 mol-%) und der Diphosphanligand (1 mol-%) in MeOH (10 ml) gelöst. Nachdem der Rhodiumkomplex vollständig in Lösung gegangen war, wurde 2-Acetoxyacrylsäuremethylester (200 mg, 1.39 mmol) zugegeben. Anschließend wurde das Schlenkgefäß über einen Dreiwegehahn mit einem Wasserstoffballon und einer Ölpumpe verbunden und die Inertgasatmosphäre durch Wasserstoff ersetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 20 h gerührt und das Lösemittel danach im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Der Ester (S)-8 wurde als farbloses Öl in quantitativer Ausbeute erhalten.

Die mit den verwendeten Liganden erzielten Enantiomerenüberschüsse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3:

Ligand	t [h]	p [bar]	Umsatz [%]	ee [%] ^a
4a	20	10	100	94.9 (S)
5a	20	10	100	97.3 (S)
5a	20	1	100	98.5 (S)
4b	20	10	100	79.8 (S)

a) Absolute Konfiguration in Klammern

Der Enantiomerenüberschuß wurde durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) ermittelt (HPLC-Anlage der Firma Dionex mit automatischem Probengeber und UV-VIS-Diodenarraydetektor, Säule: OD-H der Firma Daicel Chemical Industries, Eluent: *n*-Heptan/*i*-PrOH 99:1, flow: 0.6 ml/min, detektierte Wellenlänge:

215 nm):

HPLC (OD-H, 1 % *i*-PrOH, 0.6 ml/min, 215 nm): tr/min = 13.86 (*S*), 16.14 (*R*).

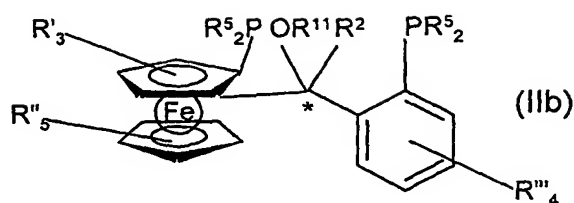
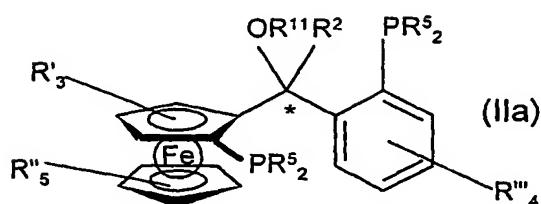
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 4.99 (q, *J* = 7.1 Hz, 1 H), 3.65 (s, 3 H), 2.03 (s, 3 H), 1.39 (d, *J* = 7.1 Hz, 3 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): 171.26, 170.33, 68.46, 52.25, 20.58, 16.84.

- 10 Wie aus den Tabellen 1 bis 3 hervorgeht verläuft die asymmetrische Hydrierung mit den Liganden **4a** und **5a**, die beide *S_{TC}*, *S*-Enantiomere sind, stereoselektiver als mit den entsprechenden *S_{TC}*, *R*-Enantiomeren **4b**.

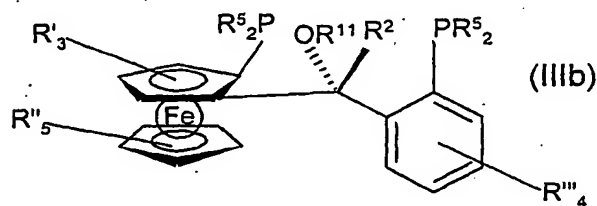
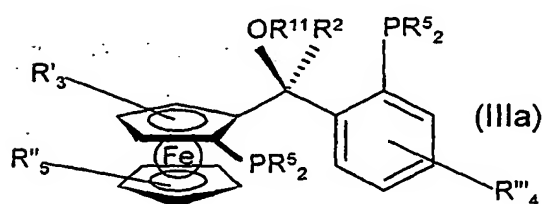
Patentansprüche:

1. Ferrocenylliganden der allgemeinen Formel (II)



dadurch gekennzeichnet, dass

das *S*_{fc}, *S*-Enantiomer Formel (IIIa) im Stereoisomerengemisch (IIa) oder das *R*_{fc}, *R*-Enantiomer Formel (IIIb) im Stereoisomerengemisch (IIb)



angereichert ist und

R' und *R*'' für Reste stehen, die unabhängig voneinander aus der Gruppe H oder CH₃ ausgewählt sein können oder die für einen Linker stehen können, der den Liganden mit einem polymeren Träger verbindet und die Reste

R''' für Reste stehen, die unabhängig voneinander aus der Gruppe H oder (C₁-C₄)-Alkyl ausgewählt sein können und worin die Reste

*R*⁵ unabhängig voneinander für Reste ausgewählt aus der Gruppe C₆-Aryl, C₅-C₆-Cycloalkyl, Adamantyl oder C₁-C₄-Alkyl stehen können, wobei die Reste *R*⁵ ein oder mehrere (C₁-C₄)-Alkylsubstituenten tragen können und

R^2 für ein Wasserstoff oder einen (C₁-C₄)-Alkylrest steht und
 R^{11} für einen (C₁-C₄)-Alkylrest steht.

2. Ferrocenylliganden nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass
 R^{11} ein Methylrest ist und/oder
 R^2 ein H oder ein Methylrest ist und/oder
 R', R'', R''' Wasserstoffreste sind und/oder die Reste
 R^5 unabhängig voneinander für Phenyl-, Toluyl- oder Xylylreste stehen.

3. Ferrocenylliganden nach einem der Ansprüche 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass das S_{fc}, S -Enantiomer oder das R_{fc}, R -Enantiomer im Stereoisomerenengemisch einen Anteil von über 60% besitzt.

4. Ferrocenylliganden nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass der Ligand als S_{fc}, S -Enantiomer oder als R_{fc}, R -Enantiomer mit einer Reinheit von über 99% vorliegt.

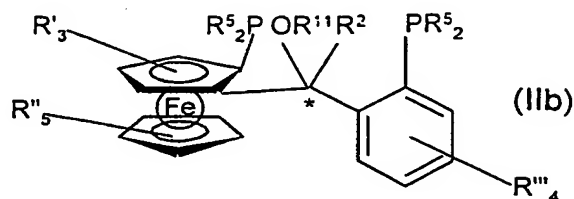
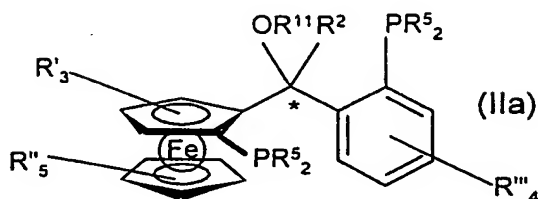
5. Verwendung von Ferrocenylliganden nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Komplexverbindungen.

6. Verwendung von Ferrocenylliganden nach Anspruch 5 zu Herstellung von Komplexverbindungen mit Metallen, Metallsalzen oder Metallvorkomplexen der 7. oder 8. Nebengruppe.

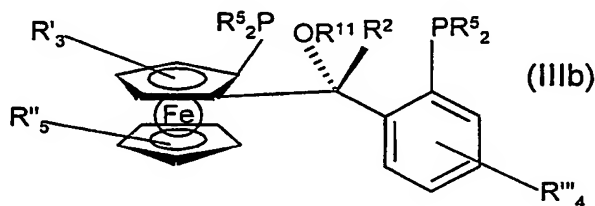
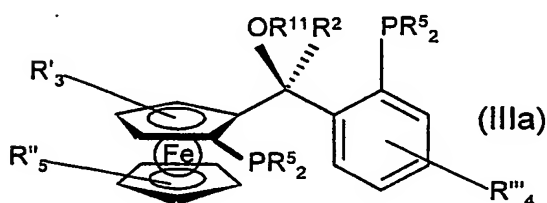
7. Verwendung von Ferrocenylliganden nach einem der Ansprüche 1 bis 4 bei der asymmetrischen Hydrierung oder Hydroformylierung ungesättigter organischer Verbindung.

8. Verwendung von Ferrocenylliganden nach Anspruch 7 bei der asymmetrischen Hydrierung von C=C-, C=O- oder C=N-Bindungen.

9. Verfahren zur Herstellung von Ferrocenylliganden der allgemeinen Formel (II)



wobei das S_{fc}, S -Enantiomer Formel (IIIa) im Stereoisomerengemisch (IIa) oder das R_{fc}, R -Enantiomer Formel (IIIb) im Stereoisomerengemisch (IIb)



angereichert ist und worin

R' und R'' unabhängig voneinander für einen Substituenten stehen kann, der aus der Gruppe H und (C_1-C_4) -Alkyl ausgewählt ist oder für einen Linker steht, der den Liganden mit einem Polymer verbindet und die Reste R''' unabhängig voneinander aus der Gruppe H, (C_1-C_{18}) -Alkyl, (C_1-C_{18}) -Alkoxy, (C_1-C_{18}) -Acyloxy, (C_6-C_{14}) -Aryl, (C_3-C_{18}) -Heteroaryl, (C_2-C_{17}) -Heteroalkyl, (C_3-C_8) -Cycloalkyl, (C_2-C_{10}) -Alkenyl ausgewählt sein, wobei auch zwei benachbarte Reste zu einem Ringsystem miteinander verknüpft sein können und die Reste

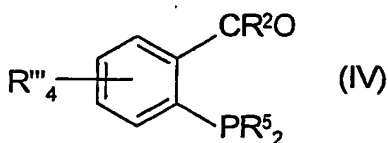
R^5 unabhängig voneinander (C_1-C_{18}) -Alkyl, (C_6-C_{18}) -Aryl, (C_6-C_{18}) -Aryl- (C_1-C_8) -Alkyl, (C_3-C_{18}) -Heteroaryl, (C_3-C_{18}) -Heteroaryl- (C_1-C_8) -Alkyl, (C_2-C_{17}) -Heteroalkyl, (C_3-C_8) -Cycloalkyl, (C_3-C_8) -Cycloalkyl- (C_1-C_8) -Alkyl, (C_2-C_{10}) -Alkenyl sein können, die ein oder mehrere (C_1-C_4) -Alkylsubstituenten tragen können und der Rest

R^2 ein H oder ein (C_1-C_8) -Alkylrest, (C_6-C_{18}) -Aryl, (C_6-C_{18}) -Aryl- (C_1-C_8) -Alkylrest sein kann und worin der Rest

R^{11} ein (C_1-C_{18}) -Alkyl, (C_6-C_{18}) -Aryl, (C_6-C_{18}) -Aryl- (C_1-C_8) -Alkylrest sein kann,

umfassend folgende Verfahrensschritte:

- a) Kupplung von chiralem Ferrocenyl-sulfoxid mit einem aromatischen Aldehyd der Formel (IV),



wobei das chirale Ferrocenyl-sulfoxid in Gegenwart einer Lithiumbase lithiiert wird und anschließend die Kupplung des aromatischen Aldehyds durch Transmetallierung in Gegenwart eines Metallkatalysators der 8. Nebengruppe durchgeführt wird,

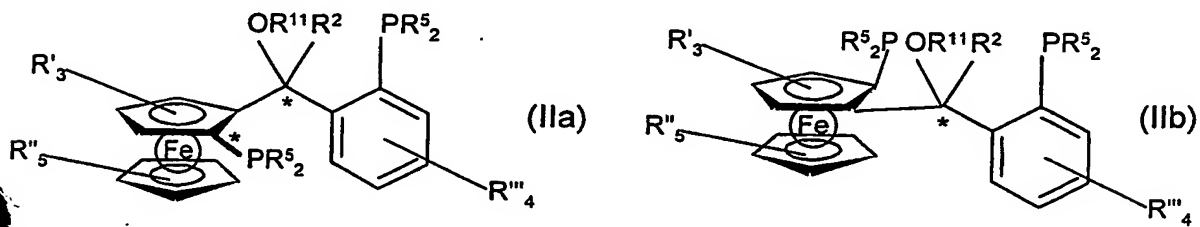
- b) Kopplung der freien OH-Gruppe am chiralen Zentrum des Reaktionsproduktes aus Schritt a) mit einem organischen Rest R^{11} durch Zugabe des entsprechenden Halogenids $R^{11}Hal$ in Gegenwart eines Alkalihydrids und
- c) Substitution der Sulfoxidgruppe des Reaktionsproduktes aus Schritt b) in Gegenwart einer starken Lithiumbase durch ein Phosphohalogenids der Formel $HalPR^5_2$.

10. Verfahren nach Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet, dass vor der weiteren Umsetzung die erhaltenen Diastereomere aus Schritt a) und/oder die Diastereomere aus Schritt b) getrennt werden.

Zusammenfassung:

Ferrocenylliganden und ein Verfahren zur Herstellung solcher Liganden

5 Die Erfindung betrifft Ferrocenylliganden der allgemeinen Formel (II),



wobei das S_{fc} , S -Enantiomer oder das R_{fc} , R -Enantiomer der Ferrocenylliganden Formel (II) angereichert ist sowie ein Verfahren zur Herstellung solcher Liganden.